Ueber einige Condensationsproducte

der

aromatischen Thionylamine

mit primären, secundären und tertiären Aminen.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Ulrich Schoenenberg

aus Lissa.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1893.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Die von A. Michaelis gefundene Reaction, dass die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe des Phenylhydrazins bei der Einwirkung von Thionylchlorid durch SO zu ersetzen seien, war bald für alle Hydrazine[1] als allgemein gültig erkannt worden, und bewies, dass die Thionylgruppe SO als ein Radical, und zwar das Anhydrid eines Aldehydrestes $\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}\!>\!SO$ zu betrachten sei. Es war somit vorauszusehen, dass auch die Wasserstoffatome einfacher Amine durch Thionyl ersetzbar sein müssten.

Es gelang Michaelis auch wirklich bald darauf das Thionylanilin[2], seine Homologen und eine Reihe von Derivaten, sowie auch Thionylverbindungen von Aminen der aliphatischen Reihe[3] darzustellen.

Auf in Benzol gelöste secundäre Amine wirkt Thionylchlorid beim blossen Erhitzen nicht ein, sondern hier muss man, um die Thionylverbindung zu erhalten, die Hülfe eines Condensationsmittels, und zwar des Aluminiumchlorids, in Anspruch nehmen. Das so dargestellte Monomethylthionylanilin[4] zeigt auch ein von den primären Thionylanilinen so verschiedenes Verhalten, sowohl gegen

[1] Ber. d. deutsch. Chem. Ges. XXII, 2228.
[2] Ber. d. deutsch. Chem. Ges. XXIII, 3480.
[3] Ber. d. deutsch. Chem. Ges. XXIV, 756.
[4] E. Godchaux Diss. Rostock 1891.

Wasser als Alkalien und Säuren, dass ihm nicht die Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5N-CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad > SO \\ C_6H_5N-CH_3 \end{matrix}$$

zuertheilt werden kann, sondern angenommen werden muss, dass die Thionylgruppe direct mit zwei aromatischen Kernen:

$$SO < \begin{matrix} C_6H_4NHCH_3 \\ C_6H_4NHCH_3 \end{matrix}$$

in Bindung steht.

Ein weiterer Beweis hierfür ist auch die Bildung eines Monomethylthionylnitrosamins.

Thionylverbindungen tertiärer Amine endlich konnten auf keine Weise dargestellt werden, sondern es entstanden bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Dimethylanilin die Thioverbindung neben dem Sulfosäurechlorid des Amins. Bei der Einwirkung von Quecksilberdimethylanilin auf Thionylchlorid bildete sich Hexamethyltriphenylsulfinchlorid[1].

Bei dem weiteren Studium der Thionylamine ergab sich, dass Thionylanilin mit trockner Salzsäure, am besten bei Kühlung mit Eis und Kochsalz, eine leicht zersetzliche Verbindung von einem Molekül Thionylanilin mit zwei Mol. HCl gab.

Die Einwirkung von Brom auf in Ligroin oder Aether gelöstes Thionylanilin vollzog sich nach folgender Formel:

$$C_6H_5NSO + 3\,Br_2 = C_6H_2Br_3NH_3Br + SOBr_2.$$

Mithin entstand bromwasserstoffsaures Tribromanilin, während der gesammte Schwefel mit weiterem Brom Thionylbromid lieferte. Mit Anilin und Benzaldehyd wurde eine Verbindung von der Formel:

$$2\ C_6H_5NH_2, C_6H_5COH, SO_2$$

erhalten. Mit Hydrazinen fand einfach eine Wanderung des Thionylrestes zum Hydrazin statt[2].

---

[1] Dissert. E. Godchaux.

[2] Ber. d. deutsch. Chem. Ges. XXIV, 745.

Bei der Einwirkung von Thionylanilin auf Anilin, Diphenylamin und Dimethylanilin entstanden blaue und rothe Farbstoffe, deren Isolirung ich auf Veranlassung von Herrn Professor Michaelis versucht habe. Es war nicht unwahrscheinlich, dass der Schwefel bei diesen Condensationen mit in das Farbstoff bildende Molekül eingetreten war, und es liess dies hoffen, zu Farben zu gelangen, die sich durch Indifferenz gegen chemische Agentien sowohl, als gegen das Sonnenlicht auszeichnen würden, wie dies ja auch bei anderen S-haltigen Farbstoffen der Fall ist.

Die Anzahl dieser schwefelhaltigen Farben ist im Vergleich zu der grossen Menge der überhaupt vorhandenen eine sehr geringe, da man von Sulfonsäuren hier natürlich absehen muss. Die wichtigsten sind die Thiazinfarbstoffe und von diesen das Lauth'sche Violett und das Methylenblau. Der Träger des Farbstoffcharakters, das sogenannte Chromophor, ist bei allen die Gruppe $\overline{N—R—N}\equiv$, und die Grundsubstanz das Thiodiphenylamin. Dies ist von Bernthsen[1] durch Zusammenschmelzen von Diphenylamin und Schwefel unter Entweichen von H_2S erhalten worden. Ebenso entsteht es aus Diphenylamin und Chlorschwefel, aus salzsaurem Diphenylamin und thioschwefelsaurem Natrium, aus Diphenylamin und Antimonpentasulfid[2].

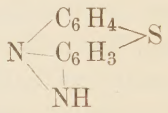
Der Eintritt des Schwefels verringert die basischen Eigenschaften des Diphenylamins noch mehr. Die Constitution des Thiodiphenylamins ist folgende:

[1] Ann. d. Chem. 230, 77.

[2] Ann. d. Chem. 230, 87.

Es wird also durch eine Imidgruppe und ein Schwefelatom eine doppelte Verkettung zweier Benzolreste bewirkt. Indem man nun in den Benzolresten die Parastellungen zur Imidgruppe mit Amidresten oder Hydroxylgruppen besetzte, entstanden Leukobasen, die durch Oxydation in Farbstoffe übergingen.

Bernthsen[1] stellte durch Nitriren und Reduciren von Thiodiphenylamin ein salzsaures Monamidothiodiphenylamin dar, dessen Base er in atlasglänzenden Krystallen, von der Formel $C_{12}H_8(NH_2)NS$ erhielt. Durch Oxydation entstand daraus das Imidothiodiphenylimid:

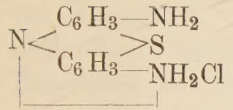


dessen Salze Seide violettroth färben und dessen Zinkdoppelsalz lange schwarzbraun-violette Nadeln bildet.

Durch Eintritt einer weiteren Amidogruppe entsteht das Thionin, nach seinem Entdecker „Lauth'sches Violett" genannt. Lauth stellte es durch Erhitzen von Paraphenylendiamin mit Schwefel auf 150—180 Grad, und nachfolgende Oxydation dar; ferner auch durch Einleiten von H_2S in eine salzsaure Lösung von Paraphenylendiamin und Oxydation mittelst Fe_2Cl_6[2]. Obgleich Lauth bereits ein krystallisirtes Product erhielt, untersuchte er es doch nicht weiter. Dies geschah durch Koch[3], der dann auch eine Formel und zwar $C_{24}H_{20}N_6S_2$ aufstellte. Bernthsen[4] berichtigte dieselbe in $C_{12}H_{10}N_3SCl$, indem er die Substanz aus Thiodiphenylamin aufbaute. Er wandelte dies durch Eintragen in kalte Salpetersäure in Dinitrodiphenylaminsulfoxyd um, und erhielt durch Reduction die Zinkdoppelsalzverbindung des salzsauren Salzes der Leuko-

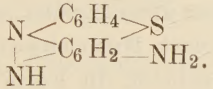
[1] Ann. d. Chem. 230, 100.
[2] Ber. d. deutsch. Chem. Ges. IX, 1035.
[3] Ber. d. deutsch. Chem. Ges. XII, 2069.
[4] Ann. d. Chem. 230, 108.

base des Thionins, und durch Oxydation den Farbstoff



selbst.

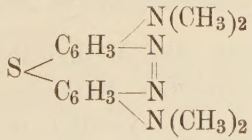
Er gab sodann noch Darstellungsmethoden an mittelst Acetylthiodiphenylamin, ferner mit Paradiamidodiphenylamin und Schwefel und Paranitranilin und Schwefel. Auch erhielt er ein isomeres Product, ein Isothionin, vielleicht von der Formel:



Das Hydrochlorat eines tetramethylirten Thionins ist das Methylenblau:

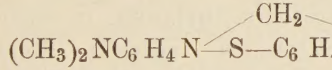
$$C_{16}H_{18}N_3SCl + 3H_2O.$$

Es ist im Jahre 1876 von Caro entdeckt und später durch Koch untersucht worden, der ihm die Formel

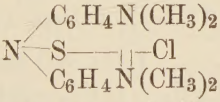


zuertheilte.

Erlenmeyer[1] und Möhlau[2] beschäftigten sich ebenfalls mit der Erforschung der Constitution des Methylenblaues. Der erste stellte die Formel:



der andere die Formel:

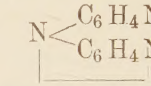


auf. Zu diesen Formeln waren beide durch den Umstand gelangt, dass das Bindschedler'sche Grün bei Gegenwart von H_2S durch Oxydation mittelst Fe_2Cl_6 in Methylenblau

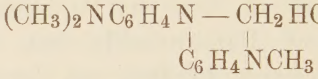
[1] Ber. d. deutsch. Chem. Ges. XVI, 2857.

[2] Ber. d. deutsch. Chem. Ges. XVI, 2728.

überging. Diesem Bindschedler'schen Grün gaben aber Nietzki und Möhlau die Formel

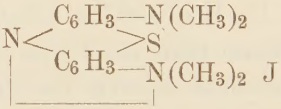


während Erlenmeyer ihm die Constitution:



zuschrieb. Nietzki selbst bezweifelte die Entstehung von Methylenblau aus Bindschedler'schem Grün[1].

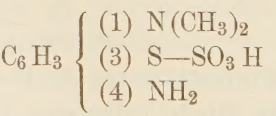
Auch hier ist durch Bernthsen[2] Klarheit geschaffen worden, der den Farbstoff in Form seines jodwasserstoffsauren Salzes eingehend studirte und ihm die endgültige Formel:



gab.

Die Darstellung des Methylenblaus geschieht jetzt nach den verschiedensten Methoden. Nach der Caro-schen wird Nitrosodimethylanilin in saurer Lösung mit H_2S behandelt und somit reducirt, wobei neben Paraamidodimethylanilin sogleich eine Leukobase entsteht; beide werden dann bei Gegenwart von H_2S durch Eisenchlorid zu Methylenblau oxydirt.

Auch kann Nitrosodimethylanilin in einer Lösung von concentrirter Schwefelsäure mittelst Schwefelzink in Leukomethylenblau übergeführt werden. Ferner[3] stellt man zunächst eine Thiosulfonsäure von der Formel:

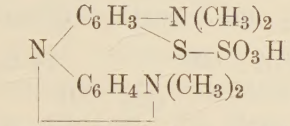


[1] Ber. d. deutsch. Chem. Ges. XVII, 223.

[2] Ann. d. Chemie 230, 137.

[3] Ann. d. Chemie **250**, 1.

her, und zwar durch Oxydation von Paraamidodimethylanilin bei Gegenwart von unterschwefligsaurem Natrium, oder auch durch Oxydation von Paraamidodimethylanilin und Behandeln mit unterschwefliger Säure. Diese Thiosulfosäure wird nun entweder zusammen mit Dimethylanilin mittelst chromsauren Kaliums zu einer unlöslichen Verbindung von der Formel:



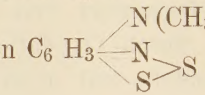
oxydirt und mittelst Chlorzinklösung Schwefelsäure abgespalten und so Leukomethylenblau gebildet, oder die Säure wird zu einem Mercaptan reducirt und dies mit Dimethylanilin durch chromsaures Kalium zu einem unlöslichen grünen Indamin $2\,C_{16}H_{19}N_3SHCl + ZnCl_2$ oxydirt, welches beim Stehen an der Luft durch Umlagerung in Leukomethylenblau, beziehungsweise auch gleich in den Farbstoff selbst übergeht.

Bei der Darstellung des Methylenblaus nach der Caro'schen Methode entsteht als Nebenproduct ein rother Farbstoff, das Methylenroth, welches sich durch einen hohen Schwefelgehalt und eigenartiges Verhalten auszeichnet. Der Farbstoff ist nämlich gegen Säuren ungemein beständig, wird dagegen von Alkalien entfärbt und dann durch Säurezusatz nicht wieder roth. Dagegen giebt er bei der Oxydation seines Reductionsproductes eine blaue Farbe, die in der Technik als Methylenblau gilt, aber wohl kaum mit diesem identisch ist. Koch hat für Methylenroth die Formel $C_{16}H_{18}N_4S_4$, 2 HCl aufgestellt. Er nahm zur Darstellung das Vierfache der Schwefelwasserstoffmenge als in der Caro'schen Methylenblau-Vorschrift angegeben. Nach Hinausschaffen des letzteren mittelst Chlorzink blieb Methylenroth in Lösung[1]. Bernthsen[2] wies später nach,

[1] Ber. d. deutsch. Chem. Ges. XII, 592.

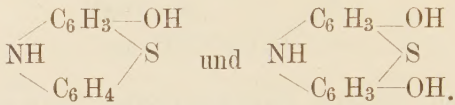
[2] Ann. Chem. Pharm. 251, 1.

dass dem Methylenroth die Zusammensetzung $C_8H_9N_2S_2Cl$ zukommt und dass es die Constitution

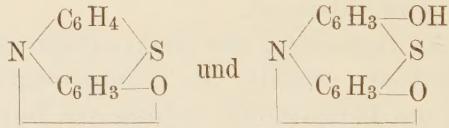


besitzt.

Werden im Thiodiphenylamin nicht Amido-, sondern Hydroxylgruppen in Parastellung zur Imidgruppe eingeführt, so entstehen Mono- und Dioxythiodiphenylamin:

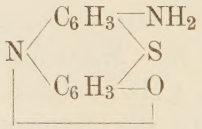


Das erste ist von A. Calm aus Oxydiphenylamin durch Zusammenschmelzen mit Schwefel, das zweite von Bernthsen durch Kochen von Thiodiphenylamin mit Schwefelsäure und Reduction des entstandenen Imids erhalten worden. Beide sind Leukobasen von braunrothen Farbstoffen, dem Oxythiodiphenylimid und dem Thionol.



Ein weiterer Abkömmling des Thiodiphenylamins ist das Methylenviolett.

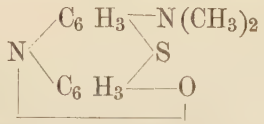
Der Grundkörper dieses Farbstoffes ist das Thionolin, ein Thionin, dessen eine Amidgruppe durch Sauerstoff ersetzt ist:



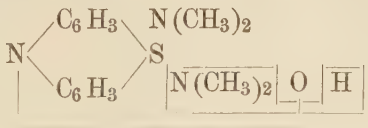
und das demnach ein Zwischenglied zwischen Thionin und Thionol ist. Bernthsen hat es zuerst, und zwar durch Oxydation von Amidophenol mittelst Eisenchlorid bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff dargestellt; sodann auch durch Oxydation von Paraoxyparaamidothiodiphenylamin, und endlich auch durch längeres Kochen einer

Thioninlösung, wobei NH_3 abgespalten und durch O ersetzt wird.

Methylenviolett selbst ist ein Dimethylirtes Thionolin:

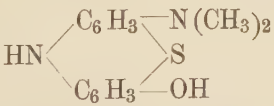


Bernthsen erhielt es zuerst, indem er Methylenblau mit verdünntem Alkali versetzte, wobei es sich nach einiger Zeit zusammen mit Methylenazur und den Leukoverbindungen beider absetzte. Da diese Substanzen aber sich nicht trennen liessen, so kochte er die freie Base des Methylenblaus längere Zeit mit Wasser, wobei das Violett in krystallinischer Form aufgeschwemmt den Kolben erfüllte, während Methylenazur zum grössten Theil in Lösung blieb, die Leukobasen endlich als schlammige Niederschläge sich absetzten und mit Salzsäure extrahirt wurden. Die Bildung des Methylenvioletts vollzieht sich hierbei in der Weise, dass Dimethylamin abgespalten wird.



Auch entsteht es durch Zusammenoxydiren von Amidodimethylmercaptan und Phenol.[1]

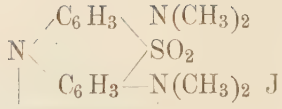
Die Leukobase hat entsprechend ihrer Constitution:



Phenolcharakter, ist demnach alkalilöslich, bildet aber aber doch ein krystallisirendes salzsaures Salz.

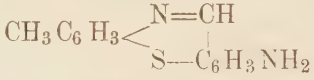
Methylenazur scheint ein Oxydationsproduct des Methylenblaus, vielleicht ein Sulfon zu sein. Es ist ihm vorläufig die Formel:

[1] Bernthsen, Ann. d. Chem. 250, 1.

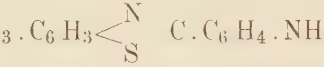


gegeben worden[1].

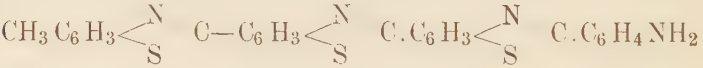
An die Azofarbstoffe, in die es leicht überführbar, schliesst sich das Primulin an, das Natriumsalz einer Sulfosäure eines schwefelhaltigen Amidokörpers, der sich vom Dehydrothiotoluidin ableitet. Primulin ist von Green entdeckt; dieser gab dem Dehydrothiotuidin die Formel:



während Jacobson[2] und Pfitzinger und Gattermann[3], welche es näher studirten, die Formel:



aufstellten. Die Constitution des Primulin selbst, das ein Derivat des Dehydrothiotoluidin ist, wurde noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Nach den letztgenannten Chemikern ist sie



Das Primulin wird durch Erhitzen von Schwefel mit Paratoluidin in molecularem Verhältniss neben Dehydrothiotoluidin gewonnen. Der Träger des Farbstoffcharakters ist die Gruppe .

Eine Verbindung von diazotirtem Primulin mit Salicylsäure ist das sogenannte Baumwollgelb.

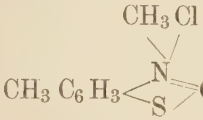
An das Primulin schliesst sich das Thioflavin an, das salzsaure Salz des Chlormethyladditionsproductes von Dimethyldehydrothiotoluidin. Es wird durch Erhitzen von

[1] Ann. d. Chemie 230, 175.

[2] Ber. d. deutsch. Chem. Ges. XXII, 330.

[3] Ber. d deutsch. Chem. Ges. XXII, 423 und 1063.

Dehydrothiotoluidin mit Methylalkohol und Salzsäure in Druckflaschen hergestellt. Seine Zusammensetzung erhellt aus der Formel



Durch Reduction geht es in eine Hydrobase über.

Ein weiterer schwefelhaltiger Farbstoff ist das Kanarin oder Pseudoschwefelcyan $HS(CN)_3\overset{S}{\underset{S}{>}}$ von Wöhler aus Rhodankalium durch Oxydation mittelst Salpetersäure oder Chlor erhalten. Die angegebene Constitutionsformel ist noch keine feststehende.

Ebenso wenig ist dies der Fall bei dem Aldehyd- oder Usèbe'schen Grün. Es ist durch Erhitzen von schwefelsaurem Rosanilin mit Acetaldehyd und Kochen der hierbei resultirenden grünen Lösuug mit Natriumhyposulfit, Aussalzen des Productes und Reinigung mittelst Alkohol erhalten worden.

Seine empirische Formel lautet:

$$C_{22}\,H_{27}\,N_3\,S_2\,O.$$

I. Condensationen mit primärem Amin.

1. Thionylanilin und Anilin.

Da, wie bereits früher von A. Michaelis gezeigt worden ist, ein blosses Erhitzen beider Componenten im offenen Rohr nicht genügt, um überhaupt eine Reaction zwischen Thionylanilin und Anilin eintreten zu lassen, so erhitzte ich gleiche Moleküle im Einschmelzrohr 12 Stunden lang auf 200°, und erhielt eine schwarze, ziemlich feste Masse, die von zahlreichen glänzenden Krystallen durchsetzt war, welche, wie sich später erwies, aus schwefligsaurem Anilin bestanden. Beim Oeffnen des Rohres, in dem ein nennenswerther Druck nicht vorhanden war, machte sich der Geruch nach SO_2 bemerkbar.

Der Rohrinhalt wurde in heissem Eisessig gelöst und die Flüssigkeit in Wasser filtrirt. Da das hierbei entstehende Ausscheidungsproduct sich noch schmierig erwies, wiederholte ich diese Operation noch einmal. Der jetzt ziemlich pulverige Niederschlag wurde sorgfältig mit Wasser gewaschen, bis keine Essigsäure mehr zu constatiren war, und getrocknet. Beim nun folgenden Behandeln mit Alkohol ging ein Theil ziemlich leicht und mit dunkelblauer Farbe in Lösung, während der grössere Theil als ein blauschwarzes, in Alkohol kaum lösliches Pulver zurückblieb. Der alkoholische Auszug wurde verdunstet, wobei, ohne dass ein krystallisirender Körper zu beobachten war, der Farbstoff als ein metallglänzender

dunkelblauer Ueberzug zurückblieb. An Aether gab er Spuren eines röthlichen Stoffes ab. Das Filtrat der ersten, mittelst Wasser bewirkten Fällung wurde mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Eindunsten hinterblieb ein, von etwas mit ausgezogenem Farbstoff dunkel gefärbtes Oel, welches sich als Anilin erwies, da es nach dem Trocknen mit NaOH bei 180° siedete und auch die Reactionen der genannten Base zeigte.

Es wurde hierauf vergebens versucht, den in Alkohol löslichen Theil des Reactionsproductes in eine krystallinische Verbindung überzuführen. In concentrirter Schwefelsäure löste sich der Körper leicht und mit schön blauer Farbe, anscheinend unverändert, wie er überhaupt eine ungemein grosse Beständigkeit, sowohl gegen Säuren als auch Alkalien zeigte. Mit letzteren kann er sogar zusammengeschmolzen werden, ohne sich dabei weiter zu verändern, als dass seine Farbe eine Nüance zum Violett hin erhält. Aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure fällt er beim Zusatz von Wasser wieder unverändert aus. Ein gelindes Erwärmen ändert hieran nichts, während ein stärkeres Erhitzen anscheinend ein Verkohlen herbeiführte, da aus der mit Wasser bewirkten Fällung kein blauer Farbstoff mehr, und auch keine Sulfonsäure desselben zu erhalten war. Auch durch Reduction zu einer krystallisirten Verbindung zu gelangen, war nicht möglich.

Die Analysen des öfters hergestellten Products zeigten untereinander so bedeutende Differenzen, dass auf die Aufstellung einer Formel verzichtet werden musste.

Das Hauptproduct, der in Alkohol fast unlösliche Theil, setzte Krystallisations- und Sulfonirungs-Versuchen den gleichen Widerstand entgegen. Seine Eigenschaften waren bis auf die Unlöslichkeit in Alkohol dieselben, wie die des löslichen Theiles. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,251 angewendeter Substanz ergaben 0,1853 $BaSO_4$, mithin 0,02544 Schwefel.

0,232 Substanz gaben 0,170 $BaSO_4$=0,02335 S.

0,2603 Substanz gaben 28,7 ccm feuchten Stickstoff bei 760 mm Druck und 17° C, also 0,0333 N.

0,1230 Substanz gaben:

0,2999 CO_2=0,08179 C und

0,064 H_2O=0,00711 H.

0,1521 Substanz gaben:

0,3711 CO_2=0,1012 C und

0,0739 H_2O=0,008211 H.

Berechnet für die Formel:

$C_{18}H_{17}N_3SO$.

	Gefunden:		Berechnet:
S	10,13	10,03	9,90
N	12,8		13,00
C	66,5	66,53	66,87
H	5,7	5,4	5,26
O			4,97
			100,00.

Es hatten sich also zwei Moleküle Anilin mit einem Molekül Thionylanilin unter Austritt von 2 H verbunden und einen Körper, vielleicht von der Formel

Dehydrotriamidotriphenylsulfhydroxyd, gebildet. Andererseits war dann durch den frei werdenden Wasserstoff mit dem Sauerstoff weiteren Thionylanilins Wasser entstanden, das sich wieder mit Anilin und Thionylanilin zu schwefligsaurem Anilin vereinigte. Gegen die angeführte Constitutionsformel würde vielleicht der Umstand sprechen, dass das von E. Godchaux[1] dargestellte Hexametyltriamidotriphenylsulfinhydroxyd, welches in Bezug auf die oben angegebene Formel die Leukobase eines analogen Farbstoffes sein würde, sich anscheinend nicht zu einem Farbstoff oxydiren liess.

[1] E. Godchaux Diss. Rostock.

Die von mir bei der Analyse gefundenen Zahlen stimmen auch auf ein Additionsproduct von 1 Mol. Thionylanilin und 2 Moleküle Anilin. Es müssten für ein solches folgende Zahlen gefunden werden:

C	66,46
H	5,84
N	12,86
S	9,84.

Anscheinend ganz denselben Farbstoff und in grosser Menge erhält man beim längeren Erhitzen von Thionylchlorid und Anilin ohne Benzolzusatz. Auch hier entsteht ein lösliches und ein unlösliches Product; da aber beide nicht von Spuren von Chlor zu befreien waren, verzichtete ich auf die Untersuchung.

Ferner ist von C. Bennert[1] ein Verfahren zur Darstellung blauer schwefelhaltiger Farbstoffe zum Patent angemeldet worden, welches Producte liefern dürfte, die mit dem von mir erhaltenen zum Theil übereinstimmen. Er liess Schwefligsäure-Anhydrid in Druckgefässen auf Anilin, substituirte Aniline, Diamine, mit und ohne Zusatz von Nitro- und Azoverbindungen, die die Ausbeute verbessern sollten, einwirken und erhielt unlösliche basische blaue Farbstoffe, die er durch Sulfonirung mehr oder weniger löslich machte.

Ich versuchte auch eine Condensation mit Chlorzink; da dies aber mit Anilin ein Additionsproduct, $Zn\,Cl_2\,2\,C_6\,H_7\,N$ bildet, so war auch beim Erhitzen eine Einwirkung auf Thionylanilin nicht zu bemerken.

2. Thionyltoluidin und Anilin.

Hier vollzog sich die Einwirkung in ganz anderer Weise als mit Thionylanilin.

Ein einheitlicher Körper war nicht zu erhalten.

Das Reactionsproduct gleicher Moleküle, im Einschmelzrohr bei 200° erhalten, präsentirte sich als eine rothbraune, etwas nach Schwefelwasserstoff riechende

[1] Chem. Centr.-Blatt 1889, S. 656.

Masse. Bei geringerer Temperatur trat überhaupt keine Einwirkung ein, während bei höherer eine stark nach H_2S riechende dickflüssige Schmiere entstand. Das bei 200° entstandene Product war in Eisessig leicht löslich; die mit Wasser versetzte Lösung schied ein rothbraunes Pulver ab, das gut ausgewaschen und nach dem Trocknen mit Benzol extrahirt wurde, durch welchen sich noch ein schmieriger Körper entfernen liess. Das Product ist in Alkohol kaum löslich, unlöslich in Aether, Petroläther und Benzol, mit Mineralsäuren liefert es eine Lösung von rothbrauner unansehnlicher Farbe. Weitere Reinigungsversuche waren erfolglos. Analysen von wiederholt dargestellten Präparaten ergaben:

0,252 Substanz gaben 0,2618 $BaSO_4 = 0{,}03594$ S.

0,2883 Substanz ergab 0,3035 $BaSO_4 = 0{,}04168$ S.

0,21925 Substanz gab 0,2391 $BaSO_4 = 0{,}03283$ S.

0,2675 Substanz gaben bei 762 mm Druck und 21° C. 19 ccm feuchten Stickstoff = 0,02169 N.

0,2921 Substanz gaben bei 762 mm Druck und 20° C. 22,25 ccm feuchten Stickstoff = 0,025525 N.

0,1935 Substanz ergab

0,4500 $CO_2 = 0{,}12272$ C und 0,0833 $H_2O = 0{,}009255$ H.

Die Analysen weisen eine gewisse Uebereinstimmung auf, ohne aber die Aufstellung einer Formel zu gestatten. Der hohe Schwefelgehalt scheint darauf hinzuweisen, dass sich gleiche Moleküle beider Componenten, und zwar zum Theil unter NH_3-Abspaltung, mit einander verbunden haben. Für einen solchen Körper, mithin von der Formel $C_{13}H_{11}NSO$, müssten folgende Zahlen erhalten werden:

Berechnet:		Gefunden:
C	68,12	63,4
H	4,8	4,8
N	6,11	8,1 8,7
S	14,00	14, 14,4 14,9
O	6,97	
	100,00	

II. Condensationen mit secundären Aminen.

1. Thionylanilin und Diphenylamin.

Die Einwirkung vollzieht sich hier in einfacherer Weise. Gleiche Moleküle beider Körper im Einschmelzrohr 12 Stunden lang auf 200° erhitzt, lieferten ein dunkelblaues Reactionsproduct, etwas nach schwefeliger Säure riechend. Unverändertes Diphenylamin war noch in beträchtlicher Menge vorhanden, zu dessen Entfernung ich die Masse mit Aether auszog, und zwar so lange, als dieser noch gefärbt ablief. Wenn noch Diphenylamin vorhanden, löst dies kleine Mengen des Farbstoffs auf, während letzterer in reinem Aether unlöslich ist. Die vorher schmierige Masse zerfällt bei dieser Behandlung in ein trocknes Pulver. Dies lösste ich in Chloroform, filtrirte von einer kleinen Menge eines schwärzlichen Körpers ab und verdunstete den Auszug. Krystalle waren hierbei nicht zu erzielen, sondern es hinterblieb das Product als dunkelblauer glänzender Ueberzug.

Da die Ausbeute eine geringe war, so nahm ich die Condensation auch unter Zusatz von Chlorzink vor, und zwar wurden gleiche Moleküle mit 20 % durch Schmelzen wasserfrei erhaltenem Chlorzink sowohl im Einschmelzrohr, als auch in einem offenen Gefässe im Oelbade erhitzt. Bei letzter Methode zeigte sich, dass die Reaction bei 180° C eintrat, und unter Aufschäumen und Entweichen von schwefeliger Säure innerhalb weniger Minuten beendigt war.

Das Product wurde wiederum mit Aether völlig erschöpft und dann so lange mit Wasser ausgekocht, und zwar unter Säurezusatz, um es nicht zur Abscheidung von unlöslichem Oxychlorid kommen zu lassen, bis im Filtrate kein Zink mehr zu constatiren war. Schliesslich wurde auch die Salzsäure mit reinem Wasser entfernt und das so erhaltene Product nach dem Trocknen in Chloroform gelöst und die Lösung verdunstet. Das Product,

dessen Ausbeute etwas besser, aber auch noch gering war, erwies sich mit dem ohne Chlorzink erhaltenen identisch. Im ersten Falle wurden aus 10 g Thionylanilin und 12,0 Diphenylamin 1,5, im zweiten 2,0 Farbstoff erhalten.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

0,1695 Substanz gab 0,13125 $BaSO_4 = 0,01801$ S.

0,2315 Substanz gab 0,1743 $BaSO_4 = 0,0239$ S.

0,1769 Substanz gab 0,4588 $CO_2 = 0,12518$ C und 0,08075 $H_2O = 0,00897$ H.

0,1755 Substanz gab 0,45325 $CO_2 = 0,12355$ C und 0,075 $H_2O = 0,00835$ H.

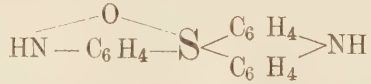
0,1134 Substanz gab 9,5 ccm feuchten Stickstoff bei 760 mm Druck und 24° C = 0,011214 N.

Berechnet für die Formel:

$C_{18}\ H_{14}\ N_2\ SO$

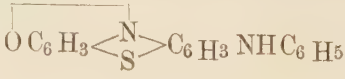
	Gefunden:		Berechnet:
S	10,6	10,33	10,4
N	9,39		9,1
C	70,8	70,6	70,6
H	5,07	4,7	4,5
O			5,4
			100,0

Entsprechend den zwei im Diphenylamin vorhandenen Phenylgruppen war hier eine Condensation gleicher Moleküle erfolgt unter Wanderung des Schwefels vom Stickstoff in den Kern und Austritt von 2 Wasserstoffatomen. Die einfachste Structurformel würde sein:



Dehydrodiamidotriphenylsulfinhydroxyd.

Andererseits kann auch zuerst ein Thiodiphenylamin entstanden sein, welches mit dem Sauerstoff und einem Molekül Anilin ein phenylirtes Thionolin bildete



Für ein Additionsproduct zweier Moleküle ohne H-Austritt würde der Kohlenstoff um ein halbes Procent zu hoch gefunden sein.

Der Farbstoff ist in Chloroform, Eisessig und Alkohol mässig löslich. Ebenso löst er sich in Mineralsäuren ohne seine Farbe zu verändern; Alkali wandelt die alkoholische Lösung etwas nach Violett. In Petroläther, Aether und Benzol ist er unlöslich. Salze waren nicht herzustellen; die Basicität ist eine so geringe, dass schon beim Verdünnen der sauren Lösung die freie Base ausfällt. Eine Sulfonsäure war weder mit rauchender Schwefelsäure, noch mit Schwefelsäurechlorhydrin zu erhalten. Mit Zink und Salzsäure liess sich der Farbstoff bis zu einer schwach grünen Lösung reduciren, die aber schon beim Filtriren ihre alte Farbe wieder annahm.

2. Thionyltoluidin und Diphenylamin.

Wie bei der analogen Anilinverbindung wurden gleiche Moleküle im Einschmelzrohr bei 200° condensirt; das Resultat war aber ein weit ungünstigeres. Unter zalreichen Versuchen entstand nur einmal ein anscheinend analoger blauer Körper in sehr geringer Menge, meist aber grünliche nur in concentrirter Schwefelsäure lösliche, nicht weiter zu reinigende Verbindungen. Auch mit Hülfe von Zinkchlorid wollte keine Blaufärbung eintreten. Schon bei 120° entwickelte sich sehr lebhaft schwefelige Säure und als Product entstand eine schwärzliche, wenig zur Untersuchung einladende Masse. Besseren Erfolg gab eine Condensation mittelst Alluminiumchlorid. Doch ist es nöthig, die Thionylverbindung im Ueberschuss anzuwenden, da sonst mehr grünliche Producte von wechselndem, stets aber zu geringem Schwefelgehalt entstanden.

10,0 Diphenylamin und 15,0 Thionyltoluidin wurden auf 180° im Oelbade erhitzt und allmählich mit 10,0 ge-

pulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Unter Entbindung von SO_2 wurde die Masse ein dunkler steifer Brei, der, erkaltet, zerrieben und in Eisessig gelöst wurde. Die Lösung schied beim Verdünnen mit Wasser den grössten Theil des Farbstoffes ab, der nach Wiederholung dieser Operation und jedesmaligem sorgfältigen Auswaschen des Niederschlages frei von Thonerde war. Zur Entfernung von noch vorhandenem Diphenylamin, dessen essigsaures Salz ebenfalls durch Wasser zersetzt wird und daher die Base abscheidet, zog ich das trockene Product mit Aether aus und löste schliesslich in Chloroform. Durch Verdunsten dieser Lösung erhielt ich nach dem Zerreiben des Rückstandes ein blauschwarzes glänzendes Pulver, löslich in Eisessig, Chloroform und concentrirten Mineralsäuren, weniger in Alkohol, unlöslich in Benzol, Petroläther, Aether und Wasser.

Die Analyse ergab:

0.1438 Substanz lieferten 0.1042 $BaSO_4 = 0{,}014309$ S.

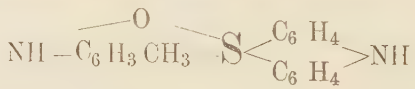
0,1878 Substanz gaben bei 20° C. und 756 mm Druck 14,5 ccm feuchten Stickstoff = 0,0164996 N.

Berechnet für die Formel:

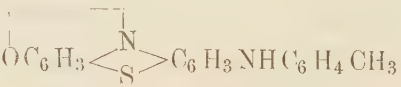
$C_{19}H_{16}N_2SO$.

Gefunden:	Berechnet:
S 9,9	10,0
N 8,78	8,75.

Der entstandene Farbstoff ist mithin dem im vorigen Abschnitt beschriebenen homolog und vielleicht ein Dehydrodiamidodiphenyltolylsulfinhydroxyd



oder ein Tolylthionolin



3. Monomethylanilin und Thionylanilin.

In der Einleitung habe ich erwähnt, in welcher Weise Thionylchlorid mit Monomethylanilin und mit Dimethylanilin reagirt. Da nun, wie ich im nächsten Abschnitte zeigen werde, die Einwirkung von Thionylanilin auf Dimethylanilin in ähnlicher Richtung verläuft, wie die des Thionylchlorids auf genannten Körper, so versuchte ich, ob nicht in Analogie dieses Verhaltens, auch aus Thionylanilin und Monomethylanilin ein Thio- oder ein Thionylmonomethylanilin zu erhalten sei.

Es wurde daher, unter Beobachtung der gleichen Bedingungen, unter welchen von E. Godchaux die Thionylverbindung von Monomethylanilin hergestellt war, also in ätherischer Lösung und unter Anwendung von Aluminiumchlorid die Einwirkung von C_6H_5NSO auf $C_6H_5NHCH_3$ versucht. Es fand jedoch gar keine Reaction statt und die angewendeten Substanzen wurden unverändert wiedergewonnen.

Ich habe dann beide Componenten im Einschmelzrohr in molekularen Verhältnissen auf einander wirken lassen, und zwar bei den verschiedensten Temperaturen. Bei 200° und darüber fand ein vollständiges Verschmieren des Productes, unter reichlicher Schwefelwasserstoffentwicklung statt; bei 180° war letztere nur gering, das Product aber ein ziemlich missfarbig rothbraunes, bei 160° endlich war der gewonnene rothe Farbstoff von prächtig rother Nüance, während an Stelle des Schwefelwasserstoffgeruchs der nach schwefeliger Säure getreten war. Da das missfarbige Product beim Verdünnen der salzsauren Lösung zum grössten Theil wieder abgeschieden wurde, während das bei 160° gewonnene dies nicht that, so wurde der Rohrinhalt in concentrirter Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt und filtrirt. Auf dem Filter blieb eine Portion missfarbigeren Productes zurück. Das Filtrat wurde mit Ammoniak versetzt, und zwar unter Eiskühlung, um ein durch die Sättigungswärme bedingtes Zusammen-

backen und dadurch erschwertes Auswaschen zu verhindern. Der Niederschlag wurde nach sorgfältigem Auswaschen getrocknet und mit Aether extrahirt. Die Extraction muss zuerst unter gleichzeitigem Zerreiben im Mörser geschehen, da sonst der Farbstoff nicht pulvrig zu erhalten ist. Das rothviolett, etwa wie amorpher Phospher aussehende Präparat löst sich in Mineralsäuren und fällt beim Verdünnen dieser Lösung nicht, wohl aber bei auch nur geringem Kochsalzzusatz, und zwar als freie Base aus. Die Farbe der sauren Lösung ist zwar eine rothe, doch ist die Farbkraft verloren. In Eisessig ist der Körper leicht und mit prächtig rother, auf Papier nach dem Trocknen violettstichiger, Farbe löslich. Beim Verdünnen der concentrirten essigsauren Lösung fällt er zum grössten Theil, und zwar als Base, wieder aus. Auch beim Verdunsten der Lösung hinterblieb die freie Base als amorpher, metallglänzender Ueberzug. Mit Zinkstaub gemischt und trocken destillirt, gingen einige Tropfen einer wässrigen und einer öligen Flüssigkeit über. Die letztere erwies sich als Anilin, die wässrige, von eigenartig stechendem Geruch, entwickelte, mit Wasser verdünnt und erhitzt, deutlich Ammoniak.

Die Analysen der Producte verschiedener Darstellungen zeigten, dass kein einheitlicher Körper vorlag. Der geringe Stickstoffgehalt, zwischen 7 und 9 Procent variirend, deutet darauf hin, dass sich von einem Theil des Productes Stickstoff, wohl in Form von Ammoniak, abgespalten hat.

Da sich der Körper nicht weiter reinigen liess, so versuchte ich, ihn durch Condensation mit Hülfe von Aluminiumchlorid darzustellen.

Gleiche Moleküle der Componenten, auf 90° erhitzt, wurden in kleinen Portionen mit gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Es genügten 25 Procent des letzteren, um die Reaction zu beenden. Dieselbe vollzog sich unter lebhaftem Schäumen und Entwicklung von SO_2 und hielt

etwa 5 Minuten an. Der entstandene steife Brei erstarrte zu einer spröden, dunklen, glänzenden Masse, welche in Eisessig gelöst und in Wasser filtrirt wurde. Auf Zusatz von Kochsalz schied sich eine etwas schmierige Masse ab, welche unter Zusatz von etwas Essigsäure so lange mit Wasser ausgekocht wurde, bis eine Probe, auf Platinblech verbrannt, keinen Rückstand hinterliess. Nach dem Trocknen wurde die jetzt zerreibbare, aber immer noch etwas backige Masse mit Aether erschöpft. Im ätherischen Auszug fand sich etwas Methylanilin, das kleine Mengen Farbstoff mit herausgelöst hatte. Der Rückstand stellte ein blau violettes Pulver dar, mit violettrother Farbe in Eisessig und in Anilin leicht löslich, Papier rein violett und anscheinend auch sehr lichtecht färbend. Mineralsäuren lösen es bedeutend schlechter und mit gelbgrüner Farbe, die beim Verdünnen sich wieder in rothviolett wandelt. Cloroform und Alkohol lösen es, aber nicht grade reichlich, Aether und Benzol werden kaum gefärbt. In kaltem Wasser ist der Körper völlig unlöslich, unter heissem schmilzt er, das Wasser röthend. Die Analysen zweier Producte gaben folgende, ziemlich übereinstimmende Zahlen:

0,3171 Substanz lieferten 0,2032 $BaSO_4 = 0,0279$ S.

0,2177 Substanz gaben 0,1392 $BaSO_4 = 0,01911$ S.

0,1911 Substanz gaben bei 20° C. und 764 mm Druck 17 ccm feuchten Stickstoff = 0,01955 N.

0,1535 Substanz gaben bei 18° C. und 765 mm Druck 14 ccm feuchten Stickstoff = 0,01628 N.

0,1607 Substanz gaben 0,3853 $CO_2 = 0,105$ C und 0,0915 $H_2O = 0,01016$ H.

0,1674 Substanz gaben 0,4027 $CO_2 = 010983$ C und 0,0863 $H_2O = 0,00959$ H.

Demnach würde der Verbindung die Formel

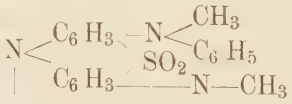
$C_{20}H_{20}N_3SO_2$

zukommen, welche dem Zusammentreten von 2 Molekülen Methylanilin mit 1 Molekül Thionylanilin unter Austritt von 3 H-Atomen und Eintritt von 1 Atom Sauerstoff entspräche.

Berechnet:		Gefunden:	
C	65,58	65,9	65,6
H	5,46	6,0	5,7
N	11,47	10,23	10,6
S	8,74	8,8	8,7
O	8,75	—	—
	100,00.		

Die Stickstoffbestimmung ist nach der volumetrischen Methode unter Anwendung von Kupferoxyd und mit vorgelegter reducirter Kupferspirale ausgeführt worden. Entweder hielt nun die Kohle stets etwas Stickstoff zurück, oder entstandene Oxyde des Stickstoffs sind nicht völlig zersetzt worden, und so der zu gering gefundene Stickstoffgehalt zu erklären. Ich erinnere daran, dass auch bei anderen Körpern, so bei Hydrazinen, leicht der Gehalt an Stickstoff zu niedrig gefunden wird.

Die Eigenschaften des Körpers weichen, was Löslichkeitsverhältnisse und Verhalten gegen concentrirte Säuren anbetrifft, von den Producten der früheren Condensationen bedeutend ab und gleichen mehr den Farbstoffen aus der Methylenblaureihe. Für einen Körper von der Constitutionsformel



$$= C_{20}H_{17}N_3SO_2,$$

also ein Sulfon, nach Art des Methylenazurs constituirt, müssten folgende Zahlen gefunden werden:

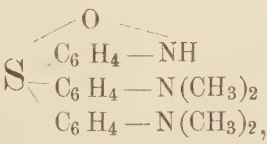
C	66,1
H	4,7
N	11,56
S	8,82
O	8,82
	100,00.

Die Ausbeute aus 15,0 Thionylanilin und 12,00 Monomethylanilin betrug etwa 7 g.

III. Condensationen mit tertiären Aminen.

1. Thionylanilin und Dimethylanilin.

Während Thionylanilin mit primären und secundären Basen, wie gezeigt worden ist, durch Addition, unter H-Austritt, zu Farbstoffen sich vereinigt, verläuft seine Einwirkung auf die tertiäre Base Dimethylanilin in einer ganz anderen Richtung. Es entstand nicht etwa, wie man hätte erwarten können, ein schwefelhaltiger Farbstoff, etwa von der Formel:



sondern der Schwefel trennte sich vom Anilinrest und trat in zwei Moleküle Dimethylanilin ein, während der Sauerstoff zur Oxydation weiteren Dimethylanilins verwendet wurde.

Im offenen Reagensrohr längere Zeit gekocht, wirken Dimethylanilin und Thionylanilin gar nicht auf einander ein. Beim Erhitzen beider Substanzen auf 200° im zugeschmolzenen Rohr, etwa 12 Stunden lang, war gleichfalls keine Umsetzung eingetreten; bei etwas höherer Temperatur endlich war nur eine stark nach Schwefelwasserstoff riechende rothe Schmiere zu erhalten. Ich griff somit zu Condensationsmitteln, und zwar wendete ich sowohl Chlorzink als Aluminiumchlorid an, von denen sich das erstere als das für die Trennung der entstandenen Producte bequemere erwies.

Nach zahlreichen Versuchen fand ich endlich folgende Methode als die beste heraus:

10,0 (1 Mol.) Thionylanilin wurden in einem Porzellantöpfchen mit 17,0 (2 Mol.) Dimethylanilin, welches mittelst Kalihydrat völlig getrocknet war, versetzt und hierauf 10,0 gepulvertes und durch Schmelzen wasserfrei erhaltenes Chlorzink zugefügt. Das Töpfchen bedeckte ich mit einem Uhrglas, um das sich beim Erhitzen verflüchtigende

Dimethylanilin in das Reactionsgefäss zurückzuführen. Letzteres erhitzte ich im Oelbade, um jede schädliche Feuchtigkeit fernzuhalten.

Bei 70° ging die Einwirkung vor sich, indem etwas schweflige Säure entwich, die Masse sich dunkelblau färbte und einen dicken Brei lieferte, der beim Erkalten völlig erstarrte. Nimmt man die Condensation bei dieser niederen Temperatur vor, so findet ein Aufschäumen nicht statt, während schon bei 80° die Entwicklung von SO_2 so stürmisch war, dass ein Ueberlaufen des nur zum dritten Theil gefüllten Töpfchens stattfand. Allerdings war dann die Condensation innerhalb weniger Minuten beendet, während sie bei 70° ungefähr eine halbe Stunde in Anspruch nahm. Bei 150° zersetzt sich das Reactionsproduct in ganz gleicher Weise wie ohne Anwendung von Chlorzink bei 250°.

Die Reactionsmasse wurde sodann, noch warm, mit Benzol versetzt und möglichst extrahirt. Benzol hat hierbei vor Aether, den ich ebenfalls als Extractionsmittel probirte, den Vorzug, dass der Rückstand pulvrig wurde, was bei Anwendung von Aether nicht zu erzielen war.

Nach Abdunsten des anhängenden Benzols wurde der Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, filtrirt und die dunkelgrün aussehende Flüssigkeit mit einer gleichfalls filtrirten concentrirten Lösung von essigsaurem Natrium ausgefällt. So blieb alles Zink in Lösung, während ein bläulichweisser, sowie ein dunkler, etwas schmieriger Körper sich abschied, welch' letzterer nach einigem Stehenlassen gleichfalls ziemlich fest wurde. Die Niederschläge wurden abfiltrirt, möglichst sorgfältig gewaschen und nach dem Trocknen abermals mit Benzol extrahirt.

Untersuchung des I. Benzolauszuges.

Von dem ersten Benzolauszug destillirte ich das Benzol im Wasserbade ab. Es hinterblieb eine nach

Dimethylanilin riechende ölige Flüssigkeit, die beim Abkühlen Krystalle ausschied. Ein geringer Alkoholzusatz liess das Ganze zu einem Krystallbrei erstarren. Nach dem Absaugen und mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhielt ich schwach gelb gefärbte Nadeln, vom Schmelzpunkte 126°, welche sich ziemlich leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol, leicht auch in Aether, Benzol und allen Säuren lösten.

Die Analyse ergab:

0,26275 Substanz lieferten 0,2225 $BaSO_4 = 0{,}03055$ S.

0,123 Substanz gaben bei 20° C. und 756 mm Druck 11,3 ccm feuchten Stickstoff = 0,012898 N.

Berechnet für die Formel

$$C_{14}H_{20}N_2S.$$

Gefunden:		Berechnet:
S	11,63	11,76
N	10,45	10,29.

Es hatte sich mithin, wie schon aus dem Schmelzpunkt geschlossen wurde, Thiodimethylanilin

$$S<\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$$

gebildet.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$2\ C_6H_5NSO + 4\ C_6H_5N(CH_3)_2 = 2\ S(C_6H_4N(CH_3)_2)_2 + 2\ C_6H_5NH_2 + O_2.$$

Untersuchung des salzsauren Filtrates der mit essigsaurem Natrium bewirkten Fällung.

Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wurde mit soviel NaOH versetzt, dass das zuerst ausgefällte $Zn(OH)_2$ wieder in Lösung ging, worauf mit Aether ausgeschüttelt wurde. Es hinterblieb nach dem Verdunsten des letzteren ein Oel, das, getrocknet, zum grössten Theil bei 180° destillirte und sich als Anilin erwies. Eine kleine Menge eines über 360° siedenden dickflüssigen Körpers entzog

sich der weiteren Untersuchung. Er hatte denselben unangenehmen, schwefelwasserstoffähnlichen Geruch, der auch bei demjenigen Product beobachtet wurde, das bei der Condensation von Thionylanilin mit Dimethylanilin und Chlorzink bei der Temperatur von 150° entstanden war, sowie auch bei den Producten der trocknen Destillation des Thiodimethylanilins zu bemerken war. Er besteht also zweifellos aus Zersetzungsproducten des letzteren.

Untersuchung des II. Benzolauszuges.

Die mit essigsaurem Natrium erhaltene Fällung war mit Benzol ausgezogen worden. Es hinterblieb nach dem Verdunsten des letzteren eine dunkelgefärbte Krystallmasse, die, öfters umkrystallisirt, rein weiss in warzigen Aggregaten erhalten und, da der Schmelzpunkt, wenn auch kein ganz constanter, doch nur innerhalb weniger Grade, von 108—111° variirte, zuerst für einen einheitlichen Körper gehalten wurde.

Zahlreiche Analysen der Producte von wiederholten Darstellungen zeigten aber unter einander so bedeutende Differenzen, dass diese Ansicht fallen gelassen werden musste. Beim Umkrystallisiren aus verdünnteren Lösungen wurde nun auch das Auftreten von zwei Krystallformen beobachtet und der Körper als ein Gemenge von Thiodimethylanilin, welches also nicht völlig ausgezogen war, und einer schwefelfreien Verbindung, der Leukobase eines zur Rosanilinreihe gehörigen Farbstoffes, erkannt. Die endlich rein erhaltene Leukobase bildet rhombische Blättchen, die sich prächtig irisirend aus heissem Alkohol ausschieden und den Schmelzpunkt 176° zeigten. Wenn gleich vermuthet werden muss, dass dieselben bei der Condensation zuerst als Zinkdoppelsalz entstehen, da sonst nicht einzusehen ist, warum sie sich, namentlich bei ihrer

geringen Menge, nur spurenweise im ersten Benzolauszug finden, so liess sich doch später ein solches Doppelsalz nicht darstellen. Aether und namentlich Benzol lösten die Base leicht, desgleichen thaten dies anorganische Säuren und Essigsäure. Salze im krystallisirten Zustande waren nicht zu erlangen, da dieselben sogleich Feuchtigkeit anzogen und zerflossen. Die Basicität des Körpers ist eine nur schwache, da er aus stark saurer Lösung als freie Base ausgesalzt wurde.

Der Körper ist ungemein voluminös und stand mir nur in sehr geringer Menge zu Gebote. Zur Analyse konnten somit nur kleine Quantitäten verwendet werden. Die erhaltenen Zahlen stimmen auf ein

Tetramethylphenyltriamidotriphenylmethan

$$HC\begin{cases} C_6H_4NHC_6H_5 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2. \end{cases}$$

0,0934 g Substanz ergaben 8 ccm feuchten Stickstoff bei 9° C. und 746 mm Druck = 0,00944 N.

0,0906 Substanz ergaben 8,25 ccm feuchten Stickstoff bei 22° C. und 756 mm Druck = 0,00929 N.

0,104 Substanz lieferten 0,3143 CO_2 = 0,085705 C und 0,0723 H_2O = 0,00803 H.

Berechnet für die Formel

$C_{29}H_{31}N_3$.

	Gefunden:		Berechnet:
N	10,1	10,25	9,98
C	82,4		82,64
H	7,7		7,36
			100,00.

Es hat sich wohl zunächst ein Tetramethylleukorosanilin gebildet, welches mit Anilin dann, unter NH_3-Austritt sich vereinigte. Diese Reaction vollzieht sich bei den Oxydationsproducten selbst nur bei Gegenwart einer organischen Säure als katalytisches Agens.

Pikrat.

$C_{29}H_{31}N_3C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Da die Salze der Base mit Mineralsäuren nicht zu erhalten waren, stellte ich durch Zusatz von Pikrinsäure in alkoholischer Lösung ein Pikrat dar. Die nach dem Umkrystalliisiren erhaltenen gelben Blättchen schmolzen unter Blaufärbung bei 185° und zersetzten sich bei weiterem Erhitzen unter Aufschäumen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,1108 Substanz lieferten bei 22° C. und 766 mm Druck 12,6 ccm feuchten Stickstoff = 0,0144 N.

Gefunden:	Berechnet:
N 13,0 %	12,85.

Mithin hatten sich gleiche Moleküle von Base und Säure verbunden.

Oxydationsproduct der Leukobase.

Salzsaures Tetramethylphenylrosanilin.

$$C(C_6H_4NC_6H_5HCl)(C_6H_4N(CH_3)_2)(C_6H_4N(CH_3)_2).$$

Die Leukobase löste ich mit Hülfe von Schwefelsäure in Wasser, oxydirte mittelst MnO_2 und filtrirte vom überschüssig zugesetzten MnO_2 ab. Das Filtrat fällte ich, unter Zusatz von Chlorammonium, um die Abscheidung von Manganoxydul zu hindern, mit Ammoniak, wusch aufs sorgfältigste aus und löste den bläulichen Niederschlag in der grade ausreichenden Menge Salzsäure und liess unter Wasserzusatz verdunsten. Ich erhielt eine undeutlich krystallinische Masse von cantharidenglänzendem Aussehen.

Chlorbestimmung:

0,3032 Substanz lieferten 0,0946 AgCl = 0,0234 Cl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl 7,71	7,79.

Weitere Analysen konnten wegen Mangel an Substanz nicht ausgeführt werden. Der Farbstoff zeigt alle Reactionen und Eigenschaften der Methylviolette.

Untersuchung des Rückstandes des zweiten Benzolauszuges.

Als letztes Product hinterblieb ein rothbraunes Pulver, das zur Entfernung beigemengter anorganischer Salze in Chloroform gelöst wurde. Es hinterblieb nach dem Verdunsten ein kupferglänzender amorpher Farbstoff, löslich in Spiritus, Eisessig und Chloroform, wenig in Wasser. Die Analysen lassen keine Formel aufstellen; der Farbstoff ist ein Gemenge verschieden methylirter und phenylirter salzsaurer Rosaniline, deren Trennung natürlich unmöglich ist.

Aus 17,0 Dimethylanilin und 10,0 Thionylanilin wurden erhalten:

8,0 Thiodimethylanilin.
4,0 Dimethylanilin.
4,0 Anilin, 0,5 Leukobase und 0,5 Farbstoff.

Die Differenz vertheilt sich auf entwichene schweflige Säure und Verluste.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Thiodimethylanilin.

Thiodimethylanilin ist 1884 von Tursini aus Persulfocyansäure und Dimethylanilin[1], 1887 von Holzmann aus zweifach Chlorschwefel und Dimethylanilin[2], und 1891 von Godchaux[3] aus Thionylchlorid und Dimethylanilin erhalten und namentlich von Letzterem untersucht worden. Er stellte zahlreiche Derivate dar, denen ich noch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Thiodimethylanilin angefügt habe. Zugleich will ich erwähnen, dass Thio-

[1] Ber. der deutsch. Chem. Ges. XVII, 586.
[2] Ber. der deutsch. Chem. Ges. XX, 1636, XXI, 2056.
[3] Dissert. Rostock.

dimethylanilin aus Benzol nicht in Nadeln, sondern in grossen, wohlausgebildeten Tafeln erhalten wird.

Es war von vornherein nicht anzunehmen, dass sich ein Nitrosothiodimethylanilin bilden würde, da die Parastelle im Dimethylanilin bereits durch Schwefel besetzt ist und grade dies Wasserstoffatom leicht beweglich und durch die Gruppe NO ersetzbar ist.

Es wurde Thiodimethylanilin in Salzsäure gelöst, und zu der mit Eis gekühlten Lösung unter Umrühren soviel gelöstes salpetrigsaures Natrium gefügt, als sich noch ein Niederschlag bilden wollte. Der entstandene gelbe pulvrige Körper wurde aus heissem Alkohol zweimal umkrystallisirt und lieferte schön gelbe Nadeln, die bei 162° schmolzen und keinen Schwefel enthielten.

Es hatte sich mithin kein Nitrosothiodimethylanilin gebildet. Salpetersäure löste die Krystalle unter Oxydationserscheinungen und Abscheidung eines Productes, dessen Schmelzpunkt nach Umkrystallisiren aus Alkohol bei 78° lag. Stickstoffbestimmungen ergaben, dass sich Nitro- respective Dinitrodimethylanilin gebildet hatte.

0,2316 Substanz gaben bei 15° und 756 mm Druck 33,5 ccm feuchten Stickstoff = 0,03902 N.

Berechnet für die Formel:

$$C_6H_4(NO_2)N(CH_3)_2.$$

Gefunden:	Berechnet:
N 16,86	16,80.

0,1485 Substanz gaben bei 14° C. und 760 mm Druck 25 ccm feuchten Stickstoff = 0,0294 N.

Berechnet für die Formel:

$$C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2.$$

Gefunden:	Berechnet:
N 19,8	19,9.

Nach der Gleichung:

$$S(C_6H_4N(CH_3)_2)_2 + 2\,HNO_2 = 2\,C_6H_4NO_2N(CH_3)_2 + H_2S$$

war mithin der Schwefel als Schwefelwasserstoff herausgenommen und dann sofort von weiterer salpetriger Säure zu Schwefelsäure oxydirt worden. Seine Stelle im Dimethylanilin wird dabei durch NO_2 besetzt.

Das Endresultat ist mithin das gleiche, wie bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylanilinsulfosäure.

2. Thionyltoluidin und Dimethylanilin.

1 Molekül Thionyltoluidin, 2 Moleküle Dimethylanilin und die halbe Gewichtsmenge geschmolzenes Chlorzink wurden in der gleichen Weise, wie im vorigen Abschnitte beschrieben, condensirt. Die Reactionstemperatur liegt hier bei 80°. Der Benzolauszug lieferte, ganz wie erwartet, Thiodimethylanilin neben unverändertem Dimethylanilin. Der Rückstand wurde in analoger Weise in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, filtrirt und mit essigsaurem Natrium ausgesalzen. Es fiel hier ein reichlicherer Niederschlag, da von dem gelösten salzsauren Toluidin ein Theil als freie Base mit ausgesalzen wurde. Der grössere Theil desselben blieb in Lösung und wurde dann dem mit NaOH übersättigten Filtrate mit Aether entzogen. Der ausgesalzene Theil wurde mittelst Wasserdampf vom Toluidin befreit und dann mit Benzol ausgezogen.

Die erhaltene Leukobase stellte rhombische Blättchen vom Schmelzpunkte 177° dar und zeigte alle Eigenschaften der aus Thionylanilin und Dimethylanilin erhaltenen. Die Analyse gab auf Tetramethyltolyltriamidotriphenylmethan

$$HC\begin{cases} C_6H_4NHC_6H_4CH_3 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases}$$

stimmende Zahlen.

0,12795 Substanz lieferten 0,38775 CO_2 = 0,10575 C
und 0,0861 H_2O = 0,009566 H.

0,104 Substanz lieferten bei 20° und 760 mm Druck
9 ccm feuchten Stickstoff = 0,010296 N.

Berechnet für $C_{30}H_{32}N_3$.

Gefunden:	Berechnet:
C 82,65	82,94
H 7,4	7,38
N 9,9	9,68
	100,00.

Pikrat.

$C_{30}H_{32}N_3\ C_6H_2(NO_2)_3OH.$

Das in alkoholischer Lösung durch Fällen mit Pikrinsäure erhaltene Pikrat schmolz bei 184°.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0,1080 Substanz lieferten bei 18° und 754 mm Druck
12 ccm feuchten Stickstoff = 0,013749 N.

Gefunden:	Berechnet:
N 12,73	12,68.

Als Rückstand des letzten Benzolauszuges hinterblieb ein Farbstoff, ähnlich dem bei der vorigen Condensation erhaltenen. Nach den dort gemachten Erfahrungen konnte auf eine Analyse desselben verzichtet werden.

Das Verhalten des Thionylanilins ist, wie gezeigt worden, ein sehr verschiedenes, je nachdem es auf primäre, secundäre oder tertiäre Amine einwirkt, und auch verschieden, wenn diese Amine rein aromatische, oder gemischte, aus Radicalen der aromatischen und der Fettreihe bestehende sind.

Während es mit aromatischen primären Aminen unter Condensation mit zwei Molekülen zusammentritt, verbindet es sich mit einem Molekül eines rein aromatischen secundären, dagegen mit zweien eines gemischten

secundären Amins und zwar unter weiterer Sauerstoffaufnahme und sehr geänderten Eigenschaften des entstandenen Farbstoffes. Während die ersteren gegen starke Mineralsäuren absolut beständig sind, ist der aus Thionylanilin und Monomethylanilin dargestellte Farbstoff dies nicht.

Mit tertiärem Amin endlich ist eine Condensation dieser Art überhaupt nicht möglich. Dieser letzte Umstand scheint mir dafür zu sprechen, dass in den erhaltenen Farbstoffen der Schwefel mit dem Sauerstoff verbunden bleibt, denn grade wie aus Dimethylanilin und Thionylchlorid keine Thionylverbindung des ersteren zu erzielen ist, so ist auch eine Condensation mit Thionylanilin, bei der S und O in das neue Molekül eintreten, nicht zu erreichen.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Michaelis, für seine wirksame Unterstützung auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.